

**METHOD FOR PRODUCING IMIDAZOLE COMPOUND**

**Patent number:** JP2002255941  
**Publication date:** 2002-09-11  
**Inventor:** ADACHI KAZUNORI; SHOJI TAKAYUKI  
**Applicant:** KOEI CHEMICAL CO  
**Classification:**  
**- International:** (IPC1-7): C07D233/04  
**- european:**  
**Application number:** JP20010059333 20010302  
**Priority number(s):** JP20010059333 20010302

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002255941**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an imidazole compound in one step reaction without using an acidic substance. **SOLUTION:** This method for producing the imidazole compound represented by the general formula (2) ( $R<1>$ ,  $R<2>$  and  $R<3>$  are each the same or different and each denotes H, a 1 to 8C aliphatic hydrocarbon-group, a 5 to 7C cycloalkyl or phenyl) comprises subjecting a 1,2-diamine compound represented by the general formula (1) ( $R<1>$ ,  $R<2>$  and  $R<3>$  are the same as above) and formamide to a gaseous phase catalytic reaction in the presence of a catalyst having dehydration and dehydrogenation abilities.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-255941  
(P2002-255941A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.  
C 0 7 D 233/04

識別記号

F I  
C 0 7 D 233/04

キーワード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-59333 (P2001-59333)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71) 出願人 000167846

広栄化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目6番17号

(72) 発明者 安達 和範

大阪市城東区放出西2丁目12番13号 広栄  
化学工業株式会社内

(72) 発明者 小路 孝幸

大阪市城東区放出西2丁目12番13号 広栄  
化学工業株式会社内

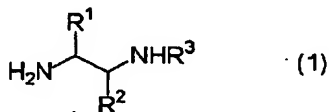
(54) 【発明の名称】 イミダゾール化合物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 酸性物質を用いることなく、一段の反応でイミダゾール化合物を製造する方法の提供。

【解決手段】 一般式 (1) :

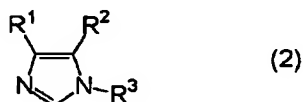
【化1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は前記に同じ) で表されるイミダゾール化合物を製法する。

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~8の脂肪族炭化水素残基、炭素数5~7のシクロアルキル基又はフェニル基を示す。) で表される1, 2-ジアミン化合物とホルムアミドとを脱水・脱水素能を有する触媒の存在下で気相接触反応させて一般式 (2) :

【化2】



BEST AVAILABLE COPY

(2)

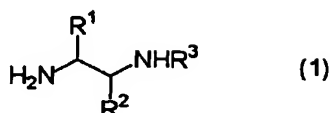
特開2002-255941

1

【特許請求の範囲】

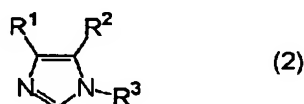
【請求項1】 一般式(1)：

【化1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～8の脂肪族炭化水素残基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を示す。)で表される1, 2-ジアミン化合物とホルムアミドとを脱水・脱水素能を有する触媒の存在下で気相接触反応させることを特徴とする一般式(2)：

【化2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は前記に同じ)で表されるイミダゾール化合物の製法。

【請求項2】 一般式(1)で表される1, 2-ジアミン化合物がN-アルキルエチレンジアミンであって、一般式(2)で表されるイミダゾール化合物がイミダゾールである請求項1記載の製法。

【請求項3】 脱水・脱水素能を有する触媒が、貴金属触媒である請求項1又は2記載の製法。

【請求項4】 貴金属が、Pd、Pt、Rh及びRuからなる群から選ばれる貴金属である請求項3記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1, 2-ジアミン化合物とホルムアミドとを、脱水・脱水素能を含有する触媒存在下で気相反応させることによるイミダゾール化合物の新規製法に関する。

【0002】イミダゾール化合物は、医薬、機能性材料の分野で広く用いられており、非常に有用な化合物である。また、イミダゾール化合物の中でN-アルキルイミダゾールは、現在、グリーンケミストリーの分野において、リサイクル可能な溶媒としての有機イオン性液体の原料として注目されている化合物である。

【0003】

【従来の技術】イミダゾール化合物の製法としては、特開昭54-16472号公報において1, 2-ジアミン化合物とカルボン酸とを酸化亜鉛を含有する触媒の存在下、300～600℃で気相接触反応させることによる方法が提案されている。

【0004】また、米国特許第4921969号明細書に1, 2-ジアミン化合物とカルボン酸をニッケル触媒の存在下180～250℃で反応させて高収率でイミダ

2

ゾール化合物を製造する方法を提案している。この方法は最初に1.0MPa、140～300℃液相下で1, 2-ジアミン化合物とカルボン酸をアミド化させて、次いでニッケル触媒を添加して加圧下180～250℃で反応させるという2段階の工程でイミダゾール化合物を製造している。

【0005】N-アルキルイミダゾールの製法としては、イミダゾールをNaH、NaOHといったアルカリ条件下、ヨウ化メチルやジクロロメタンを用いたメチル化により高収率で製造している。[Helv. Chem. Acta., 42, 1845 (1959)、USSR Div. Chem., 6, 1078 (1983)]

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来法において、1, 2-ジアミン化合物とカルボン酸との酸化亜鉛触媒存在下での気相接触反応によるイミダゾール化合物の製法では、300～600℃という高温下の反応で酸性物質であるカルボン酸を用いるので、高価な耐食性装置が必要となる。

【0007】液相下でのイミダゾール化合物の製法においては、高収率でイミダゾール化合物を生成しているが、一段階として1, 2-ジアミン化合物とカルボン酸を無触媒でアミド化させ、二段階としてアミド化させた原料にニッケル触媒添加して加圧下で反応するという二段階の工程での製法であり、工業的に生産性が良好とは言えない。

【0008】またN-アルキルイミダゾールの製法においては、ヨウ化メチルやジクロロメタンなど用いたイミダゾールのメチル化により製造している。しかし、ヨウ化メチルやジクロロメタンは取り扱いが困難であり、高価である。本発明の目的は、酸性物質を用いることなく、一段の反応でイミダゾール化合物を製造する方法の提供にある。

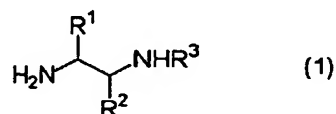
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、1, 2-ジアミン化合物とホルムアミドとを脱水・脱水素能を含有する触媒存在下で反応させることによる、イミダゾール化合物の新規な製造法を見だし、本発明を完成させるに至った。

【0010】すなわち本発明は、一般式(1)：

【0011】

【化3】



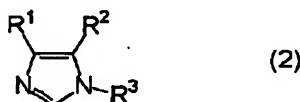
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～8の脂肪族炭化水素残基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基

50

を示す。)で表される1, 2-ジアミン化合物とホルムアミドとを脱水・脱水素能を有する触媒の存在下で気相接触反応させることを特徴とする一般式(2):

【0012】

【化4】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は前記に同じ)で表されるイミダゾール化合物の製法に関する。本発明によれば、酸性物質を用いることなく、一段の反応でイミダゾール化合物が製造できるので、工業的に有利な、イミダゾール化合物の製法が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。一般式(1)及び(2)において、式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で示される炭素数1~8の脂肪族炭化水素残基及び炭素数5~7のシクロアルキル基またフェニル基は具体的には以下の通りである。炭素数1~8の脂肪族炭化水素残基としては、炭素数1~8の直鎖又は分岐鎖状アルキル基、炭素数2~8の直鎖又は分岐鎖状の不飽和炭化水素類等が挙げられる。炭素数1~8の直鎖又は分岐鎖状アルキル基の具体例にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素数2~8の直鎖又は分岐鎖状の不飽和炭化水素類の具体例にはビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、エチニル基、1-プロビニル基、2-プロベニル基等が挙げられる。炭素数1~8の脂肪族炭化水素残基としては、炭素数1~8の直鎖又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基が特に好ましい。

【0014】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で示される炭素数5~7のシクロアルキル基またはフェニル基の具体例にはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基等が挙げられる。炭素数5~7のシクロアルキル基またはフェニル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、フェニル基が好ましい。

【0015】本発明に使用される一般式(1)で表される1, 2-ジアミン化合物は、具体的には、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 2-ブタンジアミン、1, 2-ペンタンジアミン、1, 2-ヘプタンジアミン、1, 2-オクタンジアミン、1, 2-n-ノニレンジアミン、1, 2-n-デシレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミ

ン、N-プロピルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N-ブチルエチレンジアミン、N-ペンチルエチレンジアミン、N-フェニルエチレンジアミンが例示される。

【0016】原料のホルムアミドの使用量は、一般式(1)で表される1, 2-ジアミン化合物に対し1~10モル倍が好ましく、2~5モル倍が更に好ましい。

【0017】本発明に使用される脱水・脱水素能を有する触媒とは、脱水反応及び脱水素反応に触媒として利用できるものであれば特に制限するものではない。好ましい触媒としては、貴金属触媒が挙げられる。貴金属としてはPd、Pt、Rh及びRuからなる群から選ばれる少なくとも一種の貴金属が通常使用される。これらの貴金属の中で、Pd、Ptが反応性が高く好ましい。更に好ましくはPdであり、極少量で反応を進行させることができる。

【0018】貴金属触媒としては、貴金属粉末そのものでもよいが、担体に担持された貴金属粉末が好ましい。担体としては、アルミナ、シリカ、炭素等が挙げられ、アルミナが好ましい。貴金属が担体に担持されてなる貴金属触媒は、貴金属を好ましくは0.1~10.0重量%

【0019】本発明の貴金属触媒の調製原料としては、貴金属の鉛体、酢酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、硝酸塩、燐酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、乳酸塩及び蟻酸塩等の様々な貴金属化合物を使用することができる。

【0020】貴金属触媒の調製法は、限定されるものではなくイオン交換法、含浸法、共沈法、混練法等のいずれにおいてもよい。本発明の貴金属触媒調製の具体的な一例を示すと、例えば、含浸法で調製するときは、担体が吸収する水分量をあらかじめ測定しておき、水等の適当な溶媒中で前記原料化合物を溶解、含浸して、濃縮、乾燥し、空气中又は不活性ガス(窒素等)中にて200~800℃で焼成することにより本発明の貴金属触媒を得ることができる。本発明の貴金属触媒は、市販品としても入手することができる。

【0021】本発明の触媒は、粉末状、円柱状、円筒状、球状、粒状等、所望の形状に成形して、本発明の気相接触反応に使用される。

【0022】本発明のイミダゾール化合物を製造するにあたっての一般式(1)で表される1, 2-ジアミン化合物とホルムアミドと気相接触反応の実施方法の具体例について説明する。固定層として反応管に充填された脱水・脱水素能を有する触媒の充填部を、通常200~600℃、好ましくは、300~450℃に保持する。そして、該当触媒充填部に原料化合物と所望ならば希釈剤を供給して反応すればよい。希釈剤としては、例えば水蒸気、窒素などの不活性ガスや水素が挙げられ、水素を使用したときには、触媒の活性低下の抑制が期待できる。一般式(1)で表される1, 2-ジアミン化合物の

液空間速度（以下、LHSVという）は0.1~2.0 g/(ml触媒・hr)、好ましくは0.2~1.0 g/(ml触媒・hr)である。一般式(1)で表される1,2-ジアミン化合物とホルムアミド、水素及び/又は希釈剤との混合ガスの空間速度（以下、SVという）は0.1~2000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.1~1000 hr<sup>-1</sup>である。

【0023】なお、反応は、上記のような触媒を固定層として用いる固定床反応器で実施されるほか、流動床反応器でも実施することができる。また常圧下、減圧下又は加圧下のいずれでも実施することができる。

【0024】上記のようにして反応を行い、反応器から流出する反応生成ガスを、そのまま冷却して凝縮させるか又は適当な溶媒に通じて捕集し、次いで得られた凝縮物又は捕集液を、例えば蒸留することによりイミダゾール化合物を単離することができる。

【0025】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明を実施例に限定するものではない。なお、転化率、収率及び選択率は以下の定義に従って計算した。

【0026】転化率(%) = 反応した1,2-ジアミン化合物(モル) × 100 / 供給した1,2-ジアミン化合物(モル)

収率(%) = 反応により生成したイミダゾール化合物(モル) × 100 / 供給した1,2-ジアミン化合物(モル)

選択率(%) = 反応により生成したイミダゾール化合物(モル) × 100 / 反応した1,2-ジアミン化合物(モル)

【0027】実施例1

0.5重量%Pd/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0.3cm×0.3cmペレット：エヌ・イーケムキャット(株)製]触媒を用いて反応を行った。触媒5.0mlを、内径15.6mm

mのパイレックス（登録商標）製反応管に充填し、窒素を50ml/分で供給しながら、反応管の触媒充填部を360℃に昇温した。次いで360℃に保った触媒充填部に、窒素を供給速度を13ml/分に変えて供給し、更にN-メチルエチレンジアミン及びホルムアミドを供給して反応を行った [N-メチルエチレンジアミン LHSV=0.5g/(ml触媒・hr)、N-メチルエチレンジアミン：ホルムアミド：窒素=1：2：1（モル比）]。N-メチルエチレンジアミン等の供給開始から1時間後、反応管より流出してくる反応ガスをメタノール中に通じて反応ガス中の可溶性成分を溶解させ、得られた溶液をガスクロマトグラフィーにて分析した。その結果、N-メチルエチレンジアミンの転化率は97.1%、N-メチルイミダゾールの収率は73.2%であった。

【0028】実施例2

2重量%Pd/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0.3cm×0.3cmペレット：エヌ・イーケムキャット社製]触媒を用いて反応を行った。触媒5.0mlを、内径15.6mmのパイレックス製反応管に充填し、窒素を50ml/分で供給しながら、反応管の触媒充填部を360℃に昇温した。次いで360℃に保った触媒充填部に、窒素に代えて水素を26ml/分で供給し、発熱がなくなりしだい1,2-プロパンジアミン及びホルムアミドを供給して反応を行った [1,2-プロパンジアミン LHSV=0.5g/(ml触媒・hr)、1,2-プロパンジアミン：ホルムアミド：水素=1：2：2（モル比）]。1,2-プロパンジアミン等の供給開始から1時間後、反応管より流出してくる反応ガスをメタノール中に通じて反応ガス中の可溶性成分を溶解させ、得られた溶液をガスクロマトグラフィーにて分析した。その結果、1,2-プロパンジアミンの転化率は92.4%、4-メチルイミダゾールの収率は69.5%であった。